Untersuchung eines Benzolvorlaufs

und eines

neuen Erdharzes.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

der

naturwissenschaftlichen Facultät

in Tübingen

vorgelegt von

Karl Helbing
aus München.

Gieſsen 1874.
Druck von Wilhelm Keller.

Untersuchung eines Benzolvorlaufs

und eines

neuen Erdharzes.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

der

naturwissenschaftlichen Facultät

in Tübingen

vorgelegt von

Karl Helbing

aus München

Giessen 1874.

Druck von Wilhelm Keller.

Mit Vergnügen benutze ich die Gelegenheit, Herrn Prof. Erlenmeyer für die freundliche Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit angedeihen liefs, meinen besten Dank auszusprechen.

Mit Vergnügen benutze ich die Gelegenheit, Herrn Prof. Erlenmeyer für die freundliche Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit angedeihen ließ, meinen besten Dank auszusprechen.

Untersuchung eines Benzolvorlaufs.

Bei der Destillation des leichten Steinkohlentheeröls, wie dieselbe zur fabrikmäfsigen Darstellung von Benzol u. s. w. betrieben wird, gehen bekanntlich bei einer Temperatur, die bedeutend unter dem Siedepunkte des Benzols liegt, schon leichtflüchtige Flüssigkeiten über, die gewöhnlich kurzweg als Vorlauföle von Benzin bezeichnet werden und über deren nähere Bestandtheile bisher nur vereinzelte Beobachtungen zur allgemeinen Kenntnifs gelangt sind. Herr Professor Erlenmeyer hat vor etwa sieben Jahren in einem Benzolvorlauf, den er auf den Kohlenwasserstoff C_4H_4 untersuchte, Metaceton *) aufgefunden. Leider stand das zu jener Untersuchung verwandte Material nicht mehr zur Disposition. Herr Prof. Erlenmeyer veranlafste mich deshalb, einen ihm von den Herren J. W. Weiler u. Co. in Cöln in liberalster Weise zur Verfügung gestellten Benzolvorlauf in Untersuchung zu nehmen, um womöglich eine gröfsere Menge des in vieler Beziehung so interessanten Metacetons zu eingehenderem Studium desselben zu gewinnen.

Das Untersuchungsmaterial von Herren J. W. Weiler und Co. besafs eine gelbe Färbung einen unangenehmen, lauchartigen, an den von weifsen Rüben erinnernden Geruch und rief auf der Zunge einen süfslichen brennenden Geschmack hervor; bei 17,5° besafs dasselbe das spec. Gewicht 0,899. Bei gewöhnlicher Temperatur war es vollkommen klar, wurde aber in einer Kältemischung trübe, ohne dafs es gelang, selbst

*) Nach mündlicher Mittheilung; die betr. Untersuchung gelangte nicht zur Veröffentlichung.

bei starker Abkühlung einen Theil des darin enthaltenen Benzols oder die vorhandenen Feuchtigkeitsspuren in fester Form abzuscheiden. Die Beseitigung der letzteren gelang nach mehreren Versuchen am besten durch Erwärmen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali am aufsteigenden Kühler. Beim Schütteln des Vorlaufs mit Wasser trat keine merkliche Volumveränderung ein.

Die Elementaranalyse des getrockneten Vorlaufs lieferte folgende Zahlen:

C	80,07
H	6,71
S	13,71
	100,49.

I. 0,1404 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt gaben 0,0848 H_2O, entsprechend 0,00942 H, und 0,4122 CO_2, entsprechend 0,11242 C.

II. 1,3020 Grm. Substanz mit concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre oxydirt gaben 1,2997 $BaSO_4$, entsprechend 0,1785 S.

Aus dieser Analyse ergab sich zwar sofort, dafs in dem mir zu Gebote stehenden Material weder Metaceton, noch ein sonstiger sauerstoffhaltiger Körper enthalten sein konnte; da aber andererseits die Gegenwart von Diacetylen (Tetrol) in den Destillationsproducten der Steinkohle noch immer eine offene Frage ist, so unterwarf ich doch den gegebenen Benzolvorlauf einer näheren Untersuchung.

Ich versuchte zunächst durch fractionirte Destillation unter Anwendung der von Linnemann angegebenen Condensationsaufsätze den Vorlauf in seine einzelnen Gemengtheile zu trennen; anfänglich wurde das Uebergehende von 10 zu 10, später von 5 zu 5 Graden, zuletzt noch in engeren Grenzen getrennt aufgefangen und die Destillation jedesmal unterbrochen, sobald das Thermometer auf 79° gestiegen war; die Flüssigkeit begann anfangs bei 35° zu sieden und das Thermo-

meter stieg rasch auf 43°; im weiteren Verlaufe der Arbeit erhielt ich aber schon bei 18° ein Destillat.

Nach wiederholtem Destilliren wurden die einzelnen Fractionen auf ihre spec. Gewichte untersucht.

Fraction	25°	bis	35°	zeigte	0,865	sp.	G.
„	35°	„	40°	„	0,971	„	„
„	40°	„	45°	„	1,006	„	„
„	45°	„	50°	„	1,005	„	„
„	50°	„	55°	„	0,943	„	„
„	55°	„	60°	„	0,902	„	„
„	60°	„	65°	„	0,866	„	„
„	65°	„	70°	„	0,861	„	„
„	70°	„	75°	„	0,870	„	„
„	75°	„	79°	„	0,876	„	„

Das höhere specifische Gewicht der zwischen 35° und 60° übergegangenen Fractionen liefs die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff vermuthen; sie wurden deshalb mit alkoholischem Kali geprüft und lieferten hierbei eine beträchtliche Menge von xanthogensaurem Kali. Aber nicht nur diese schwereren, sondern auch alle übrigen Fractionen mit Ausnahme der letzten von 75° bis 79° erstarrten beim Zusammenbringen mit alkoholischem Kali zu gelblich gefärbten krystallinischen Massen. Brom wirkte unter Zischen auf sämmtliche Fractionen ein; doch fand die Reaction bei den höheren Fractionen in einem weniger energischen Grade statt, als bei den übrigen.

Selbst nach monatelang fortgesetztem Fractioniren gelang es mir nicht, Flüssigkeiten von constantem Siedepunkte zu erhalten; doch gingen bei Weitem die gröfsten Mengen des Vorlaufs zwischen 43 und 55° und von 75° an über. Nach der Angabe des Fabrikanten sollte der Vorlauf noch 20 pC. Benzol enthalten; ich suchte daher die Menge des letzteren dadurch zu bestimmen, dafs ich die höher siedenden Fractionen mit einer starken Kältemischung umgab. Der über 79° siedende Theil wurde hierbei vollständig, die Fraction 75° bis 79° fast vollständig fest; dagegen blieb die nächst niedriger sie-

dende Portion schon vollkommen flüssig; ich erhielt hierbei durch mehrmalige Wiederholung, so lange noch eine Krystallisation eintrat, aus 900 Grm. Vorlauf 460 Grm. Benzol, mithin enthalten 100 Theile Vorlauf 51 Theile Benzol.

Die Menge des vorhandenen Schwefelkohlenstoffs konnte direct aus der oben angeführten Elementaranalyse berechnet werden; in 100 Theilen Vorlauf waren 13,71 Schwefel enthalten, woraus sich die Menge des Schwefelkohlenstoffs zu 16,28 pC. berechnet.

Untersuchung der Fractionen von den Siedepunkten 18 bis 40°.

Um den in den flüchtigsten Theilen des Vorlaufs enthaltenen Kohlenwasserstoff frei von Schwefelkohlenstoff zu erhalten, destillirte ich die niederste Fraction (18 bis 21°) noch zu wiederholten Malen, fing das zwischen den einzelnen Graden Uebergehende getrennt auf und fractionirte dieses abermals; allein selbst nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation konnte ich schon in den ersten Tropfen des Destillats mit alkoholischem Kali noch die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff nachweisen. Ich versuchte nunmehr, die angedeutete Absicht auf dem Wege der fractionirten Condensation zu erreichen. Ich verband zu diesem Zwecke das Fractionskölbchen mit einem aufsteigenden Kühler, an den sich wieder ein absteigender anschlofs; durch den ersteren liefs ich Wasser von 20 bis 21° Wärme fliefsen; das Rohr des absteigenden war mit Eis und Kochsalz umgeben, die Vorlage stand ebenfalls in einer Kältemischung. Der Erfolg war der gleich ungünstige; in jedem Theile des Destillates brachte weingeistiges Kali Schwefelkohlenstoffreaction hervor. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs auf diese Art die beabsichtigte Trennung sich nicht bewerkstelligen liefs, suchte ich die Bildung des xanthogensauren Kali's und dessen

Löslichkeit in Wasser zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs zu benutzen. Zu diesem Zwecke liefs ich in einen Kolben, der in einer Kältemischung stand und mit einem aufsteigenden, ebenfalls mit Kältemischung umgebenen Destillationsrohre verbunden war, einige Tropfen alkoholisches Kali fliefsen. Dieselben bewirkten nach kurzer Zeit, dafs die ganze Flüssigkeit zu einer festen, schmutziggelben Masse erstarrte. Auf Zusatz von Wasser zu derselben entstanden zwei Schichten, eine geringe, ölige, gelb gefärbte, auf dem Wasser schwimmende und eine braun gefärbte wässerige; nachdem die letztere von der ersteren getrennt worden war, wurde die ölige in den Kolben zurückgegeben und wieder mit wenig alkoholischer Kalilösung versetzt; die Flüssigkeit wurde wieder fest, worauf wieder Wasser zugesetzt und nach abermaliger Trennung der beiden Schichten von Neuem auf die angegebene Weise verfahren wurde. Ich habe den Versuch mit circa 7 Grm. Flüssigkeit vorgenommen, die selbst nach sechsmaligem Versetzen mit alkoholischem Kali und Abscheidung des xanthogensauren Kali's auf abermaligen Zusatz wieder zu einem festen Brei erstarrte. Es scheint, als ob die Theilchen des voluminösen Kaliumxanthogenats die noch nicht zersetzte Schwefelkohlenstoffmenge so umhüllen, dafs ein weiteres Eintreten der besprochenen Reaction nicht stattfinden kann. Da es aufserdem bei dieser Trennungsmethode nöthig gewesen wäre, die Flüssigkeiten oftmals umzugiefsen und meist mit offenen Gefäfsen zu hantiren, so mufste ich befürchten, hierbei einen zu beträchtlichen Verlust an Substanz zu erleiden, und versuchte nunmehr, den Schwefelkohlenstoff durch Schütteln mit wässerigem Schwefelkalium zu zersetzen, erreichte aber auch auf diese Weise selbst nach mehrwöchentlichem Schütteln der Flüssigkeit mit einem bedeutenden Ueberschusse nicht im Entferntesten meine Absicht. Ich mufste daher davon abstehen, den Kohlenwasserstoff als sol-

chen aus dem Vorlaufe zu isoliren und beschränkte mich darauf, die Bromverbindung desselben darzustellen. Da ohnedies, wie sich im weiteren Verlaufe der Arbeit zeigte, in den flüchtigsten Theilen des Vorlaufs zwei Kohlenwasserstoffe nebeneinander vorhanden waren, so hätte mir auch ein Gelingen der oben erwähnten Trennungsversuche kein brauchbares Resultat geliefert.

Zur Darstellung der Bromverbindungen brachte ich die Fractionen von den Siedepunkten 18 bis 40° in kleineren Mengen in einen Becherkolben, der in einer Mischung von Kochsalz und Eis stand und mit einem aufsteigenden, mit gleicher Kältemischung umgebenen Kühler verbunden war, und liefs durch eine Kugelhahnbürette Brom zufliefsen. Vorversuche hatten ergeben, dafs es am zweckmäfsigsten war, die Bürette in der Weise anzubringen, dafs sie nicht in die Flüssigkeit eintauchte, sondern in geringer Höhe über der Oberfläche derselben sich befand. Das Ende der Bürette war in eine feine Spitze ausgezogen, so dafs nur sehr geringe Mengen Brom zur gleichzeitigen Einwirkung gelangen konnten. Da es aufserdem je nach der Heftigkeit der Reaction und der dabei freiwerdenden Wärme nöthig wurde, den Zufluſs von Brom in längeren oder kürzeren Pausen vor sich gehen zu lassen, so wurde die Operation so bedeutend verlangsamt, dafs die Bromirung verhältnifsmäfsig geringer Mengen oft mehrere Stunden in Anspruch nahm. Die den Kolben umgebende Kältemischung wurde von Zeit zu Zeit erneuert und die Flüssigkeit dadurch während der Dauer des Versuches von aufsen stark abgekühlt. Allein trotz der Anwendung dieser Vorsichtsmafsregeln verlief die Reaction, die von heftigem Zischen und Spritzen begleitet war, theilweise nicht in der gewünschten Weise. Die Flüssigkeit erwärmte sich oft sehr beträchtlich, wobei starke Wolken von Bromwasserstoff

entwichen, die jedenfalls von der Bildung von Bromsubstitutionsproducten herrührten.

Die einzelnen Tropfen lösten sich Anfangs unter sofortiger Entfärbung in der Flüssigkeit; später riefen sie eine gelbliche, zuerst schnell wieder verschwindende, allmälig aber länger anhaltende Färbung hervor, die gegen Ende der Reaction auch beim Schütteln und Stehenlassen der Flüssigkeit unverändert blieb. Ich glaubte zuerst, dafs letzteres ein Zeichen der Beendigung der Reaction wäre und von überschüssig zugesetztem Brom herrührte, konnte mich aber bald überzeugen, dafs auch auf die bereits constant gelb gefärbte Flüssigkeit weiter zutropfendes Brom noch energisch einwirkte. Mit dem Zusetzen des letzteren hörte ich daher erst auf, als keine bemerkbare Reaction mehr eintrat und schüttelte alsdann die schwere, in Wasser untersinkende rothgelbe Flüssigkeit nach kurzem Stehen mit verdünnter Kalilauge. Diese nahm hierbei nicht nur Brom und Bromwasserstoff auf, sondern zersetzte auch eine geringe Menge Schwefelkohlenstoff, wodurch sie eine rothe Farbe annahm. Das Gemenge des Schwefelkohlenstoffs und der Bromüre, das einen sehr unangenehmen, die Augen und Schleimhäute stark angreifenden Geruch besafs, wurde hierauf mit destillirtem Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine alkalische Reaction mehr zeigte, und dann zur Beseitigung des gröfsten Theiles der ihm anhängenden Feuchtigkeit durch ein trockenes Filter abgegossen.

Ich versuchte nunmehr, die Flüssigkeit, ohne dieselbe weiter zu trocknen, zu destilliren. Beim Erhitzen über der Lampe mit untergelegtem Asbestbade ging zwar ein Theil des Schwefelkohlenstoffs über, die Flüssigkeit färbte sich aber sehr bald braun und schied, als das Thermometer auf 120° gestiegen war, einen schwarzen Absatz aus; beim weiteren Erhitzen trat vollständige Zersetzung und starke Bromwasser-

stoffentwickelung ein. Aehnlich verhielt sich das Gemenge beim Erwärmen auf dem Wasserbade; nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs stieg das Thermometer rasch auf 96°; bei dieser Temperatur ging nichts mehr über; dagegen färbte sich auch hier schon nach einiger Zeit die Flüssigkeit schwärzlich und schied eine kohlige Masse ab. Besser gelang der Versuch, als ich die Flüssigkeit im Dampfstrome destillirte. Hierbei ging anfangs ein farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum über, das fast nur aus Schwefelkohlenstoff bestand, diesem folgte eine schwach gelblich gefärbte, schwere Flüssigkeit von angenehmem, schwach süfslichem Geruche, die getrennt aufgefangen wurde. Als die gröfste Menge dieser Verbindung übergegangen war, trat ein neuer, unangenehm scharfer, stark zu Thränen reizender Geruch auf, während der im Destillationsgefäfse zurückbleibende Theil fortwährend dunklere Färbung und zähere Consistenz annahm. Die Destillation wurde unterbrochen, als mit den Wasserdämpfen keine öligen Tropfen mehr in die Vorlage übergingen. Nach einiger Zeit waren die dem Destillationsrohre noch anhängenden Theilchen, sowie die zuletzt übergegangene Portion zu einer gelblich weifsen, sich fettig anfühlenden Masse erstarrt. Der im Kolben zurückgebliebene dunkelbraun gefärbte Antheil von äufserst unangenehmem Geruche blieb noch längere Zeit zähflüssig, erstarrte aber bei starker Abkühlung nach einigen Tagen zu einer festen schwarzbraunen harzartigen Masse.

Flüssiges Bromür.

Das gelblich gefärbte flüssige Bromür wurde, nachdem es vom Wasser getrennt worden war, mit Chlorcalcium getrocknet, zunächst dessen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bestimmt, und das Brom aus dem Verluste berechnet.

0,4329 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt, lieferten 0,1618 H_2O entsprechend 0,0180 H, und 0,4091 CO_2, entsprechend 0,1116 C.

In Procenten ausgedrückt:

C	25,77	—
H	4,15	—
Br	—	70,08

Die Resultate dieser Analyse stimmen am nächsten mit der Formel von Amylenbromür $C_5H_{10}Br_2$, welche verlangt:

C_5	60	26,09
H_{10}	10	4,35
Br_2	160	69,56
	230	100,00.

Die Ergebnisse der obigen Analyse zeigten deutlich, dafs das auf die angegebene Weise erhaltene Amylenbromür noch theilweise durch Bromsubstitutionsproducte verunreinigt war; um es von letzterem zu befreien, unterwarf ich den Theil, welcher nach erstmaliger Destillation im Dampfstrom die geringste Färbung besessen und bei der Analyse die obigen Zahlen geliefert hatte, einer abermaligen Destillation mit Wasserdämpfen. Die Hauptmenge der hierbei übergehenden Flüssigkeit besafs nur mehr einen schwachen Stich ins Gelbliche und nur ein kleiner, zuletzt übergehender Theil besafs gelbliche Färbung; im Kolben blieb diesmal ein sehr geringer fester schwarzer Rückstand. Leider wurde aber auch hierdurch, wie aus den Resultaten der nachfolgenden Analysen hervorgeht, nicht vollkommen reines Amylenbromür erhalten.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

I. 0,2730 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt, lieferten 0,1057 H_2O, entsprechend 0,01174 H, und 0,2621 CO_2, entsprechend 0,07148 C.

II. 0,3060 Grm. Substanz lieferten 0,1161 H_2O, entsprechend 0,01290 H, und 0,2940 CO_2, entsprechend 0,08018 C.

Brombestimmung.

III. 0,3013 Grm. Substanz mit Kalk geglüht lieferten 0,4903 AgBr, entsprechend 0,20864 Br.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	26,09	26,18	26,20	—
H	4,35	4,30	4,21	—
Br	69,56	—	—	69,24.

Beim Erhitzen des so dargestellten Amylenbromürs auf dem Asbestbade gingen etwa bei 40° einige Tropfen Flüssigkeit, wahrscheinlich Amylhydrür, über; das Thermometer stieg rasch auf 165°; bei dieser Temperatur fing die übrige Flüssigkeit an zu destilliren und ging zwischen 170° und 175° vollständig über; ein kleiner Theil zersetzte sich hierbei unter Abgabe von Bromwasserstoff und Kohleabscheidung.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Amylenbromürs wurde in einem mit einer Marke versehenen Gefäfschen vorgenommen. Nach Abzug des Gewichtes des Pyknometers wurden hierbei folgende Zahlen erhalten :

	Wasser	Amylenbromür
bei 0°	3,0659	4,1215

woraus sich das spec. Gewicht zu 1,3443 bei 0° berechnet.

Leider war die Menge des mir zu Gebote stehenden Amylenbromürs zu gering, um Versuche damit anstellen zu können, die zur Aufklärung der Constitution desselben hätten führen können. Schorlemmer betrachtet das aus Amylwasserstoff, der aus amerikanischem Steinöl gewonnen wurde, erhaltene Amylen als normales *). Hecht und Straufs **) sprechen sich in einer soeben veröffentlichten Arbeit über das Hexylen, auf die ich später zurückkommen werde, dahin aus, dafs das Hexylen, welches von Williams ***) unter den Destillationsproducten der Bogheadkohle aufgefunden wurde, als normales zu betrachten sei. Man kann dann in

*) Neues Handwörterbuch der Chemie, Braunschweig 1872. Bd. I. Seite 432.

) Ann. Chem. Pharm. **172, 70.

***) Chem. Soc. Journ. **15**, 359; Ann. Chem. Pharm. **126**, 103.

analoger Weise wohl annehmen, dafs das von Williams in demselben Material aufgefundene Amylen *) ebenfalls normales gewesen sei und daher auch Amylen, das sich aus andern Kohlen unter jedenfalls ähnlichen Bedingungen bildet, in gleicher Weise constituirt sein müsse.

Festes Bromür.

Wie oben erwähnt, blieb bei der Destillation des mit Brom behandelten Vorlaufs nicht nur im Kolben ein schwarzer zäher Rückstand, sondern es setzte sich auch im Kühlrohr eine geringe Menge eines festen gelblichen Körpers ab. Beide lösten sich etwas schwer in kaltem, sehr leicht in heifsem Alkohol und Aether. Der schwarze Rückstand wurde zuerst mit einigen Tropfen kalten Alkohols durchfeuchtet und zwischen Filtrirpapier gepreſst; diefs wurde so oft wiederholt, bis die schwarze Färbung in eine hellbraune übergegangen war, alsdann wurde der Rückstand in möglichst geringer Menge heifsen Alkohols gelöst; beim Erkalten schied sich die Substanz fast vollständig wieder ab und wurde, nachdem diefs öfters wiederholt worden war, als ein fast weifses, krystallinisches Pulver erhalten. Die Beseitigung der letzten Antheile der färbenden Verunreinigungen gelang jedoch erst vollständig, als der Niederschlag mehrmals aus kaltem Alkohol umkrystallisirt worden war; auf diese Weise erhielt ich denselben vollkommen farblos theils in Form hübscher Efflorescenzen, theils in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln, die sich etwas fettig anfühlten. Es gelang zwar auch, die alkoholische Lösung des festen Bromürs durch Behandeln mit Thierkohle zu entfärben, doch war dieses Verfahren weniger geeignet, da die Kohle auch einen grofsen Theil des Bromürs zurückhielt. Den Schmelzpunkt der frisch dargestellten Krystalle

*) Ann. Chem. Pharm. **108**, 384.

fand ich bei 99°. Die Analyse derselben ergab folgende Resultate.

I. 0,1407 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt lieferten 0,0289 H_2O, entsprechend 0,00321 H, und 0,0709 CO_2, entsprechend 0,01934 C.

Die Brombestimmung wurde am gleichen Tage ausgeführt.

II. 0,2757 Grm. Substanz mit Kalk geglüht lieferten 0,5542 AgBr, entsprechend 0,23583 Br.

Der Procentgehalt beträgt demnach:

	I.	II.
C	12,92	—
H	2,15	—
Br	—	85,54

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit der Formel $C_4H_6Br_4$. Dieselbe verlangt:

C_4	48	12,83
H_6	6	1,60
Br_4	320	85,57
	377	100,00.

Das feste Bromür war somit sehr wahrscheinlich ein Crotonylentetrabromür. Caventou*), dem wir die Kenntnifs eines Crotonylens und seiner Additionsproducte mit Brom verdanken, giebt an, dafs dasselbe zwischen 18° und 24° überdestillirt, da die ersten Tropfen des Vorlaufs bei dieser Temperatur übergingen, so liefs sich schon beim Beginne der Arbeit vermuthen, dafs in dem Benzolvorlauf Crotonylen enthalten wäre. Das Tetrabromür hat Caventou dargestellt, indem er das Dibromür mehrere Tage lang mit einem Ueberschufs von Brom in Berührung liefs; ich erhielt dasselbe, wie bereits bemerkt, direct durch Hinzufügen von Brom zu der crotonylenhaltigen Flüssigkeit; dabei mufste ich sogar längere Einwirkung von Brom vermeiden, weil sich sonst jedenfalls Bromsubstitutionsproducte in noch erheblicherer Menge gebildet hätten. Caventou, der das Tetrabromid leider in so geringer Menge erhielt, dafs sie nur zu einer Brombestimmung hinreichte, giebt an, dafs sich

*) Bull. soc. chim. **5**, 167; Ann. Chem. Pharm. **127**, 347.

dasselbe, wenn man es an der Luft offen liegen lasse, in sehr kurzer Zeit (innerhalb 8 Tagen) vollständig verflüchtige. Ich fand diese Angabe selbst für eine sehr geringe Menge in dem Grade nicht bestätigt; dagegen machte ich die Bemerkung, dafs dasselbe sich fortwährend zersetzt*). Nach wenigen Tagen schon hatte sich die weifse Farbe der Krystalle in eine gelbliche umgewandelt, trotzdem dieselben bei Lichtabschlufs über Schwefelsäure aufbewahrt wurden; vergleichende Wägungen ergaben eine ständige Gewichtsabnahme und zwar rührte diese nicht von einem Verluste an Alkohol oder Feuchtigkeit her; es fand vielmehr eine langsame Zersetzung unter Entweichen von Bromwasserstoff statt, wovon ich mich schon durch das Rothwerden eines in der Glocke aufgehängten Lackmuspapiers überzeugte, insbesondere aber durch mehrere Analysen, von denen die beiden ersten drei Tage nach der oben angegebenen ausgeführt wurden.

I. 0,2188 Grm. lieferten 0,0387 H_2O, entsprechend 0,00430 H, und 0,1134 CO_2, entsprechend 0,03093 C.

II. 0,2472 Grm. lieferten 0,0429 H_2O, entsprechend 0,00477 H, und 0,1298 CO_2, entsprechend 0,03540 C.

Zwei Tage später wurde die folgende Analyse ausgeführt:

III. 0,2758 Grm. lieferten 0,0563 H_2O, entsprechend 0,00625 H, und 0,1461 CO_2, entsprechend 0,03984 C.

Nach Verlauf von weiteren 4 Tagen gab eine vierte Analyse folgende Resultate:

IV. 0,1170 Grm. lieferten 0,0243 H_2O, entsprechend 0,0027 H, und 0,0680 CO_2, entsprechend 0,01855 C.

In Procenten ausgedrückt entsprechen den Ergebnissen dieser Analysen, wenn man das Brom aus dem Verluste berechnet, folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
C	14,14	14,32	14,44	15,85
H	1,97	1,93	2,27	2,32
Br	83,89	83,75	83,29	81,83

Die Vergleichung der Zunahme des Kohlenstoffgehalts

*) Sehr wahrscheinlich ist die Constitution des von Caventou aus Gährungsamylalkohol erhaltenen Crotonylens eine andere, als die, welche dem im Benzolvorlauf enthaltenen zukommt.

und der gleichzeitigen Abnahme des Bromgehalts in diesen Analysen giebt wohl die beste Stütze für die obige Behauptung. Der Wasserstoffgehalt zeigt zwar auch eine ständige Zunahme, da aber die Fehlerquellen bei dessen Bestimmung einerseits durch die geringe Menge desselben, andererseits durch eine lange Schicht Kupfer, die zur Zurückhaltung des hohen Bromgehalts nothwendigerweise vorgelegt werden mufste, bedeutend vergröfsert wurden, so verdienen dessen Unterschiede nur geringere Beachtung.

Leider hatte ich das Crotonylen, resp. dessen Bromür, nur in so geringer Menge aus vielen Pfunden des Benzolvorlaufs erhalten, dafs ich den Versuch, das Bromür wieder in den Kohlenwasserstoff zurückzuführen, nur in unvollkommener Weise ausführen konnte. Als ich zu diesem Zwecke den Rest des Bromürs mit Zink und Alkohol am Rückflufskühler erwärmte, trat ein eigenthümlicher, stechender, dem Allylen äufserst ähnlicher Geruch auf.

Untersuchung der Fractionen von den Siedepunkten 50° bis 70°.

Es erübrigte nunmehr noch, die zwischen 50° und 70° siedenden Theile des Vorlaufs zu untersuchen; dafs dieselben nicht einzig aus einem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Benzol bestehen konnten, ergab sich unmittelbar aus der oben angeführten Tabelle der spec. Gewichte der verschiedenen Fractionen, vielmehr mufste in denselben, da die Fractionen 60° bis 65° und 65° bis 70° specifisch leichter waren als die nächst niedrigeren und höheren, wenigstens ein weiterer Kohlenwasserstoff enthalten sein.

Zur Isolirung desselben liefs ich auch auf diesen Theil des Vorlaufs Brom einwirken und zwar genau in der bereits oben beschriebenen Weise. Das Brom wirkte auf die Flüssigkeit in weit weniger energischem Grade ein als auf die flüchtigeren Fractionen; die Reaction war nur von einem leisen

Zischen begleitet, die Flüssigkeit erwärmte sich nur mäfsig und nahm weit weniger Brom auf als der oben beschriebene Theil des Vorlaufs. Hier zeigte auch das Brom mit dem Eintreten der Färbung keine weitere Einwirkung mehr. Trotzdem konnte auch hier, wie das Auftreten von Bromwasserstoff bewies, die Bildung von Bromsubstitutionsproducten nicht ganz vermieden werden.

Die bromirte Flüssigkeit war gelb gefärbt und sank in Wasser unter. Als dieselbe, nachdem sie wie das Amylenbromür gereinigt worden war, über der Lampe destillirt wurde, trat schon bei 100° starke Zersetzung und Entwicklung von Bromwasserstoff ein; das Thermometer stieg rasch auf 180°, bei welcher Temperatur unter massenhaftem Entweichen von Bromwasserstoffwolken ein dunkelgefärbtes Liquidum überdestillirte. Ich unterwarf daher auch dieses Product der Destillation mit Wasserdämpfen. Hierbei ging zuerst ein farbloses, stark lichtbrechendes, auf Wasser schwimmendes Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Benzol über; diesem folgte das schwach gelblich gefärbte, in Wasser untersinkende Bromür, während im Kolben ein unbedeutender schwarzer Rückstand blieb. Als ich das Bromür abermals im Dampfstrom destillirte, erhielt ich ein dem Amylenbromür ähnlich riechendes, fast farbloses Liquidum, das aber schon nach kurzer Zeit sich wieder gelb färbte und sich über der Lampe unter theilweiser Zersetzung destilliren liefs; die Hauptmenge desselben ging zwischen 180° und 190° über. Es liefs sich nach diesen physikalischen Eigenschaften schon vermuthen, dafs das Product aus Hexylenbromür bestände und diese Vermuthung wurde acuh durch die Analyse desselben vollständig bestätigt.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

I. 0,2609 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt, lieferten 0,1108 H_2O, entsprechend 0,01231 H, und 0,2782 CO_2, entsprechend 0,07587 C.

II. 0,3180 Grm. Substanz lieferten 0,1321 H_2O, entsprechend 0,01468 H, und 0,3401 CO_2, entsprechend 0,09275 C.

Brombestimmung:

III. 0,2917 Grm. Substanz mit Kalk geglüht lieferten 0,4518 AgBr, entsprechend 0,19226 Br.

Der Procentgehalt beträgt demnach:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_6H_{12}Br_2$	I.	II.	III.
C	29,51	29,08	29,17	—
H	4,92	4,72	4,62	—
Br	65,57	—	—	65,91.

Die zu geringen Werthe von Kohlenstoff und Wasserstoff in diesen Analysen können nicht befremden, wenn man denselben den zu hohen an Brom entgegenhält; aus der Zusammengehörigkeit beider ergiebt sich, dafs auch bei der Darstellung des Hexylenbromürs Bromsubstitutionsproducte sich in geringer Menge gebildet haben. Damit steht auch die Differenz in der Bestimmung des spec. Gewichtes, das nach Hecht und Straufs 1,6058 bei 0° beträgt, wofür ich aber die Zahl 1,6497 bei der gleichen Temperatur fand, in Zusammenhang.

Hecht und Straufs sprechen in der bereits citirten Arbeit die Ansicht aus, dafs das Hexylen, welches Williams unter den Destillationsproducten der Bogheadkohle aufgefunden hat, als normales zu betrachten sei. Nach dieser Ansicht, welche nach den dort angeführten Gründen wahrscheinlich richtig ist, dürfte auch das von mir aufgefundene Hexylen normales sein, da die Bedingungen zu dessen Entstehung jedenfalls ganz ähnliche sind wie die zur Bildung des Hexylens aus Bogheadkohle.

Eine genauere quantitative Bestimmung der vorhandenen Mengen der beschriebenen Kohlenwasserstoffe war nicht gut ausführbar; ich kann in Bezug hierauf nur angeben, dafs von den drei Verbindungen das Amylen weitaus in gröfster, das Crotonylen in

bedeutend geringerer Menge in dem Benzolvorlaufe vorhanden war; am spärlichsten ist der Gehalt an Hexylen.

In dem aus Bogheadkohle erhaltenen Benzol und dessen Vorlauf hat Schorlemmer *) früher Hexoylen nachgewiesen; da ferner nach meinen Versuchen die Gegenwart von Crotonylen im Benzolvorlauf sehr wahrscheinlich ist, so scheinen sowohl in den flüssigen wie in den gasförmigen Destillationsproducten der Steinkohlen neben dem Benzol und seinen Homologen auch Glieder der Aethylen- und der Acetylenreihe vorzukommen.

Zur Auffindung des Tetrols hat die vorliegende Arbeit leider nicht geführt.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, April 1874.

Untersuchung eines neuen Erdharzes.

Das hier zu besprechende Harz wurde von Herrn Oberbergrath Gümbel, dem ich auch die nachfolgenden Notizen über dessen Vorkommen verdanke, im vergangenen Jahre aufgefunden und von Herrn Professor Erlenmeyer mir zur Untersuchung übergeben. Leider war die mir zu Gebote stehende Menge eine so geringe, dafs sie nur zur Ausführung der nöthigsten Versuche hinreichte.

„Das Harz findet sich in nicht grofser Menge in einem Steinbruche bei Enzenau zwischen Tölz und Heilbrunn innerhalb der Voralpen. Das Vorkommen ist ein putzenförmiges in mergeligen Schichten des sogenannten Flysches, einer alpinen Facies der unteroligocänen Tertiärformation vom Alter der Gypsschichten des Mt. Martre, welche bekanntlich aufser

*) Ann. Chem. Pharm. **189**, 244.

von zahlreichen Meeresalgen keine organischen Ueberreste in ihrer normalen Entwickelung in sich schliefsen. Häufig zeigen sich die einzelnen Harzstückchen und Streifchen gegen aufsen vollständig glatt abgerundet, so dafs der einschliefsende Mergel wie polirt erscheint. Diefs scheint auf eine organische Form hinzuweisen, welcher das Harz seinen Ursprung verdankt. Auch Schwefelkies, der in gröfseren und geringeren Mengen mit diesem Harze vorkommt, zeigt dieselbe eigenthümliche Abgrenzung nach Aufsen. Es ist vielleicht von Interesse zu bemerken, dafs in der Nähe dieses Harzvorkommens die jodhaltige Quelle von Heilbrunn entspringt, in deren Brunnenschacht die Entwickelung von Einfach-Kohlenwasserstoff schon mehrmals beobachtet wurde."

Das Harz besitzt eine dunkelbraune Farbe, Harzglanz und muschligen Bruch und ist an den Kanten schwach durchscheinend; es läfst sich leicht zerreiben und liefert ein gelbgraues Pulver. Bei 300° noch fest, schmilzt es beim Erhitzen auf dem Platinblech und verbrennt unter Zurücklassung von viel Kohle; die dabei auftretenden Verbrennungsproducte besitzen einen angenehm aromatischen Geruch. Das Harz war von so fein zertheiltem Schwefelkies durchzogen, dafs derselbe erst beim Schlämmen des Pulvers sichtbar wurde; eine Untersuchung desselben ergab, dafs darin das Eisen durch kein anderes Metall vertreten war, so dafs es gerechtfertigt erschien, die bei den nachfolgenden Analysen sich ergebende Aschenmenge nicht als Eisenoxyd in Rechnung zu bringen, sondern auf Schwefelkies umzurechnen.

I. 0,2642 Grm. Harz hinterliefsen 0,0255 Fe_2O_3, entsprechend 0,0383 FeS_2; demnach lieferten 0,2260 Grm. aschenfreies Harz 0,2265 H_2O, entsprechend 0,02517 H, und 0,7185 CO_2, entsprechend 0,1959 C.

II. 0,2875 Grm. Harz hinterliefsen 0,0280 Fe_2O_3, entsprechend 0,0420 FeS_2; demnach lieferten 0,2455 Grm. aschenfreies Harz 0,2485 H_2O, entsprechend 0,02761 H, und 0,7873 CO_2, entsprechend 0,21472 C.

III. 0,3647 Grm. Harz lieferten 0,0343 Fe_2O_3, entsprechend 0,05145 FeS_2; demnach 0,3133 Grm. aschenfreies Harz 0,3120 H_2O, entsprechend 0,03467 H, und 1,0031 CO_2, entsprechend 0,27357 C.

Der Procentgehalt beträgt demnach:

	I.	II.	III.
C	74,15	74,68	75,01
H	9,53	9,60	9,51
O	1,91	1,11	1,37
FeS_2	14,41	14,61	14,11

Nach Abzug der Asche beträgt der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff:

	I.	II.	III.
C	86,68	87,46	87,32
H	11,14	11,25	11,07
O	2,18	1,29	1,61

Beim Behandeln von 10 Grm. des feingepulverten Harzes mit Aether wurde ein Theil desselben gelöst; die ätherische Lösung besafs eine gelbbraune Farbe mit grüner Fluorescenz und hinterliefs nach dem Abdestilliren und Verdunsten des Aethers 2,8 Grm. einer braunen harzigen Masse, die aber beim Trocknen bei 100° bald spröde wurde und sich alsdann zu einem hellgelben Pulver zerreiben liefs. Durch wiederholtes Behandeln mit heifsem Alkohol konnte aus der in Aether löslichen Portion eine gewisse Menge ausgezogen werden; die alkoholische Lösung, aus welcher sich schon beim Erkalten ein Theil des aufgelösten Harzes in Form eines weifsen Ueberzuges wieder an der Wand des Gefäfses absetzte, hatte dieselbe Farbe wie der ätherische Auszug und hinterliefs nach dem Abdestilliren des Alkohols einen braunen zähen Rückstand, der erst nach *längerem* Aufbewahren über Schwefelsäure fest und spröde wurde; die aus 10 Grm. erhaltene Menge desselben betrug 0,9 Grm.

Schneller gelang die Trennung der durch ihre Löslichkeit verschiedenen drei Bestandtheile des Harzes, als ich dasselbe (ebenfalls 10 Grm.) zuerst mit heifsem Alkohol behandelte

und als hiervon nichts mehr aufgenommen wurde den Rückstand mit Aether auszog. Ich erhielt auf diese Weise fast dieselben Mengen der drei verschiedenen Verbindungen, wie oben.

Der in Aether lösliche, in Alkohol unlösliche Theil betrug somit etwa 19 pC., der in Aether und heifsem Alkohol lösliche Theil etwa 9 pC. und der in beiden unlösliche Theil 72 pC. der Gesammtmenge. Die beiden löslichen Verbindungen wurden auch von Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform aufgenommen; aus dem in Aether und in heifsem Alkohol unlöslichen Theile konnte auch durch diese Lösungsmittel nichts mehr ausgezogen werden.

Die Analyse des letzteren lieferte, nachdem er durch Schlämmen vom Schwefelkies möglichst befreit worden war, folgende Zahlen.

I. 0,4614 Grm. hinterliefsen 0,0526 Fe_2O_3, entsprechend 0,0789 FeS_2; demnach lieferten 0,3825 Grm. aschenfreies Harz 0,3863 H_2O, entsprechend 0,04292 H, und 1,2371 CO_2, entsprechend 0,3374 C.

II. 0,3983 Grm. hinterliefsen 0,0453 Fe_2O_3, entsprechend 0,0680 FeS_2; demnach lieferten 0,3303 Grm. aschenfreies Harz 0,3346 H_2O, entsprechend 0,03718 H, und 1,0713 CO_2, entsprechend 0,29217 C.

In Procenten ausgedrückt betragen demnach die einzelnen Bestandtheile:

	I.	II.
C	73,12	73,35
H	9,30	9,34
FeS_2	17,10	17,07
	99,52	99,76

Nach Abzug des Gehalts an Schwefelkies:

	I.	II.
C	88,21	88,46
H	11,22	11,25
	99,43	99,76.

Es scheint nach den Ergebnissen dieser Analysen dieser Theil des Harzes aus einem Kohlenwasserstoff zu bestehen,

dem vielleicht die Formel $C_{40}H_{62}$ entspricht. Dieselbe verlangt:

C_{40}	480	88,56
H_{62}	62	11,44
	542	100,00.

Derselbe könnte aus einem Terpen $C_{40}H_{64}$ durch Austritt von 2 H entstanden sein. Hinsichtlich des Schmelzpunktes verhielt sich diese Verbindung wie das ursprüngliche Harz.

Der in Aether lösliche, in Alkohol unlösliche Theil des Harzes schmolz bei 192°. Die Analysen desselben gaben folgende Resultate:

I. 0,0795 Grm. lieferten 0,0825 H_2O, entsprechend 0,00917 H, und 0,2415 CO_2, entsprechend 0,06586 C.

II. 0,1227 Grm. lieferten 0,1246 H_2O, entsprechend 0,01384 H, und 0,3761 CO_2, entsprechend 0,10257 C.

III. 0,1130 Grm. lieferten 0,1136 H_2O, entsprechend 0,01262 H, und 0,3468 CO_2, entsprechend 0,09458 C.

Der Procentgehalt beträgt demnach:

	I.	II.	III.
C	82,84	83,59	83,70
H	11,53	11,28	11,17
O	5,63	5,13	5,20.

Diese Zahlen stimmen gut mit der Formel $C_{40}H_{62}O_2$, welche man sich aus obigem Kohlenwasserstoff durch Eintritt von 2 OH an Stelle von 2 H entstanden denken kann. Die Formel $C_{40}H_{62}O_2$ verlangt:

C_{40}	480	83,62
H_{62}	62	10,80
O_2	32	5,58
	574	100,00.

Der in heifsem Alkohol und in Aether lösliche Theil wurde schon bei 70° weich, bei weiterem Erwärmen zähflüssig, wobei zugleich die Farbe dunkler wurde. Die Analysen desselben ergaben:

I. 0,2352 Grm. lieferten 0,2218 H_2O, entsprechend 0,02464 H, und 0,7016 CO_2, entsprechend 0,19134 C.

II. 0,2664 Grm. lieferten 0,2546 H_2O, entsprechend 0,02830 H, und 0,7966 CO_2, entsprechend 0,21726 C.

Der Procentgehalt beträgt demnach:

	I.	II.
C	81,35	81,55
H	10,48	10,62
O	8,17	7,83.

Diese Zahlen stimmen gut mit der Formel $C_{40}H_{60}O_3$; man kann sich diese Verbindung aus der vorhergehenden etwa so entstanden denken, dafs 2 H durch 1 O ersetzt worden sind. Die Formel $C_{40}H_{60}O_3$ verlangt:

C_{40}	480	81,63
H_{60}	60	10,20
O_3	48	8,16
	588	100,00.

Die drei Bestandtheile des Harzes verhalten sich gegen Reagentien sehr ähnlich. Beim Behandeln mit schmelzendem Kali wird nur der in Aether und heifsem Alkohol lösliche Theil angegriffen; die beiden andern schwimmen als zähe braune Masse auf dem Kali und zersetzen sich unter Abgabe aromatisch riechender Dämpfe. Concentrirte Schwefelsäure löst die drei Körper beim Erwärmen zu braungefärbten Flüssigkeiten. Ein Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wirkt auf keinen derselben merklich ein; concentrirte Salpetersäure greift dieselben in der Kälte sehr wenig an, beim Erwärmen im Wasserbade werden sie in rothe klare Flüssigkeiten übergeführt, beim Erkalten derselben fällt ein Theil, auf Zusatz von Wasser fast die Gesammtmenge der entstandenen Verbindungen aus; dieselben sind amorphe gelbe Massen, die Stickstoff enthalten, also warscheinlich hauptsächlich aus Nitroverbindungen bestehen. Ihre Menge war zu gering, um sie näher untersuchen zu können.

Das hier besprochene Harz stimmt hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften mit keinem der bisher untersuchten überein. Am ähnlichsten verhält es sich dem von Johnston analysirten Harze von Settling

Stones *) in Northumberland. Johnston fand für die Zusammensetzung desselben nach Abzug von 3,25 pC. Asche folgende Zahlen:

C	85,29
H	11,03
O	3,68
	100,00.

Er berechnete daraus die Formel $C_{40}H_{66}O_2$, spricht aber gleichzeitig die Ansicht aus, dafs das Harz vielleicht sauerstofffrei sei und einen Kohlenwasserstoff C_4H_6 enthalte. Da aber dasselbe nach Johnston's Angabe schwer löslich in Alkohol und Aether war, so scheint es jedenfalls auch ein Gemenge verschiedener Verbindungen gewesen zu sein.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, April 1874.

---

*) Ed. N. Journal of sc. **4**, 122; Journal für prakt. Chemie **17**, 108.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

Stones *) in Northumberland. Johnston fand für die Zusammensetzung desselben nach Abzug von 3,25 pC. Asche folgende Zahlen:

C	85,29
H	11,08
O	3,63
	100,00.

Er berechnete daraus die Formel $C_{10}H_{66}O_3$, spricht aber gleichzeitig die Ansicht aus, daß das Harz vielleicht sauerstoffhaltig sei und einen Kohlenwasserstoff C_nH_6 enthalte. Da aber dasselbe nach Johnston's Angabe schwer löslich in Alkohol und Aether war, so scheint es jedenfalls auch ein Gemenge verschiedener Verbindungen gewesen zu sein.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, April 1874.

*) Ed. N. Journal of sc. 3, 122; Journal für prakt. Chemie 3, 108.

Druck von Wilhelm Keller in Giessen.